

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен метод синтеза феррита бария со структурой магнетоплюмбита с использованием метода золь-гель синтеза с последующей термообработкой. Установлены структурные особенности и магнитные свойства полученных ферритов с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и магнитометрии.

Последующая термическая обработка полученных порошков позволяет управлять фазовым составом ферритов, размером полученных частиц, а также их формой и магнитными свойствами. Все эти факторы влияют на свойства поглощения электромагнитного излучения материалом. Повышение температуры термообработки приводит к частичной рекристаллизации частиц и упорядочиванию кристаллической структуры феррита. Следует отметить высокую чистоту полученных порошков и однородное распределение по размеру частиц, полученных достаточно легко масштабируемым методом.

Полученные порошки обладают магнитными свойствами, позволяющими создать на их основе перспективные материалы для поглощения микроволнового излучения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber / M. R. Meshram [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials — 2004. — V. 271, № 2-3. — P. 207-214.
2. Microwave absorption properties of Ce-substituted M-type barium ferrite / C. Sun, S. Kangning, C. Pengfei // Journal of Magnetism and Magnetic Materials — 2012. — V. 324, № 5. — P. 802–805.
3. Microwave absorptive behavior of ZnCo-substituted W-type Ba hexaferrite nanocrystalline composite material / S. Ruan [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials — 2000. — V. 212, № 1–2. — P. 175-177.
4. The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite, BaFe₁₂O₁₉ / W. D. Townes, J. H. Fang, A. J. Perrotta // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials — 1967. — V. 125, № 1-6. — P. 437-449.

ПОЛУЧЕНИЕ И АКТИВАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИПИРРОЛА

О. И. Истакова¹, Д. В. Конев^{1,2}, М. А. Воротынцев^{1,2}

¹⁾ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Россия*

²⁾ *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект 31, 119071 Москва, Россия,
e-mail: oistakova@gmail.com*

Тонкие пленки полипиррола (толщиной около 30 нм) были осаждены на поверхность электрода потенциостатическим окислением из разбавленного раствора пиррола в ацетонитриле. Показано, что их последующая обработка методом многоцикло-вой вольтамперометрии в широком диапазоне потенциалов (до –2,0 В относительно Ag/Ag⁺ в ацетонитриле) приводит к их "активации", т.е. к расширению области их редокс-отклика в отрицательном направлении, а также к почти равномерному распределению редокс-активности в этом диапазоне потенциалов. Проанализированы спек-

тральные свойства таких пленок полипиррола до и после их "активации". Выявленные необычные свойства "активированных" пленок делают их перспективными материалами для различных применений.

Ключевые слова: электроактивные материалы; сопряженный полимер; электрополимеризация; ширина области электроактивности.

PREPARATION AND ACTIVATION OF THIN POLYPYRROLE FILMS

O. I. Istakova¹, D. V. Konev^{1,2}, M. A. Vorotyntsev^{1,2}

¹⁾ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Academician Semenov avenue 1, 142432 Chernogolovka, Russia,

²⁾ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Len-insky prospect 31, 119071 Moscow, Russia,
Corresponding author: O. I. Istakova (oistakova@gmail.com)

Thin polypyrrole films (thickness: about 30 nm) have been deposited at electrode surface via potentiostatic oxidation of dilute pyrrole solution in acetonitrile. It has been shown that their subsequent treatment by means of multi-cycle voltammetry within a broad potential range (up to $-2,0$ V vs. Ag/Ag^+ in acetonitrile) leads to their "activation", i.e. to a very strong extension of their redox response region in the negative direction as well as to almost uniform distribution of the redox activity within this potential range. Spectral properties of such polypyrrole films before and after their "activation" have been analyzed. Unusual properties of "activated" polypyrrole films make them prospective materials for various applications.

Key words: electroactive materials; conjugated polymer; electropolymerization; width of electroactivity region.

ВВЕДЕНИЕ

Полипиррол является объектом пристального внимания исследователей в силу его потенциальной востребованности для множества приложений как при его использовании в чистом виде, так и в качестве матрицы для создания различного рода композитов с наполнителями органической и неорганической природы [1]. Высокая электрическая проводимость, значительная термостойкость и высокие механические свойства тонких пленок полипиррола интересны с точки зрения возможностей их применения в качестве электродных материалов для накопителей энергии, электрокатализаторов и сенсоров, материалов для антикоррозионной защиты, искусственных мускулов, ионообменных материалов и мембран и т.д. [2–6]. Значительная часть приложений подразумевает использование полипиррола в виде пленки на поверхности электрода, получаемой путем электроокисления мономера на поверхности электрода. Подавляющее большинство работ, касающихся электроосажденного полипиррола, сходятся на том, что полученные сопряженные полимеры имеют область потенциалов электрохимической активности около 1 В, при выходе из которой в отрицательную сторону материал становится изолятором, а в положительную – наблюдаются процессы "переокисления", приводящие к необратимой деградации [7]. Такая относительно небольшая область потенциалов электроактивности является недостатком данного материала, ограничивающим его применимость, например, в качестве

псевдоемкости суперконденсаторов или матрицы для электроосаждения металлов при синтезе композитных металл-полимерных катализаторов/сенсоров. В этой связи не теряет актуальности задача по расширению возможностей электрохимического синтеза полипиррола в плане получения материалов с заданным диапазоном свойств. Обнаруженный в настоящей работе эффект может быть рассмотрен как один из инструментов для оптимизации свойств полипиррола путем его электрохимической модификации, используя в качестве отправной точки электрополимеризованные пленки полипиррола.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения полипиррольных пленок и исследования их электрохимических характеристик использовали пиррол (Alfa Aesar, 98%), ацетонитрил (АН, Fisher Chemical, HPLC gradient grade), а также фоновый электролит - ТВАРF₆ (Fluka, >99%). ТВАРF₆ перед экспериментом выдерживали в сушильном шкафу при 80 °С в течение суток. Пиррол предварительно очищали путем фракционной перегонки в инертной атмосфере аргона на линии Шленка перед каждым экспериментом. Ацетонитрил использовали в осушенном и неосушенном виде. Для приготовления раствора мономера использовали неосушенный ацетонитрил, а для приготовления раствора для характеристики методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) полипиррола использовали АН, осушенный молекулярными ситами 4 Å.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродных электрохимических ячейках без разделения пространств. В качестве рабочих электродов в зависимости от задач эксперимента использовали поперечное сечение платиновой проволоки с изолированными боковыми поверхностями площадью 0,785 мм², а также платиновую фольгу толщиной 25 мкм и площадью рабочей поверхности 0,32 см². В качестве электрода сравнения использовался ион-серебряный Ag/Ag⁺ электрод с концентрацией ионов серебра 10 ммоль/л на фоне 0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН, потенциал которого на 100 мВ отрицательнее формального потенциала редокс-пары ферроцена Fc/Fc⁺ в том же растворителе. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую фольгу, по площади в десятки раз превосходящую рабочий электрод. При внесении в ячейку компонентов и электродов, а также в ходе э/х измерений при помощи линии Шленка над растворами поддерживалось небольшое избыточное давление аргона (~ 20 мбар).

Поляризацию рабочего электрода осуществляли на потенциостатах Элинс Р-40Х и Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Регистрация ИК-спектров осуществлялась *ex-situ* (после промывания пленки в АН и высушивания на воздухе), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на вакуумном ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70v (Германия) с приставкой АТР с алмазным оптическим элементом в диапазоне 50–4000 см⁻¹. Полипиррол осаждали на платиновую фольгу, перед регистрацией спектров образец промывали ацетонитрилом и высушивали.

Экспериментальные процедуры:

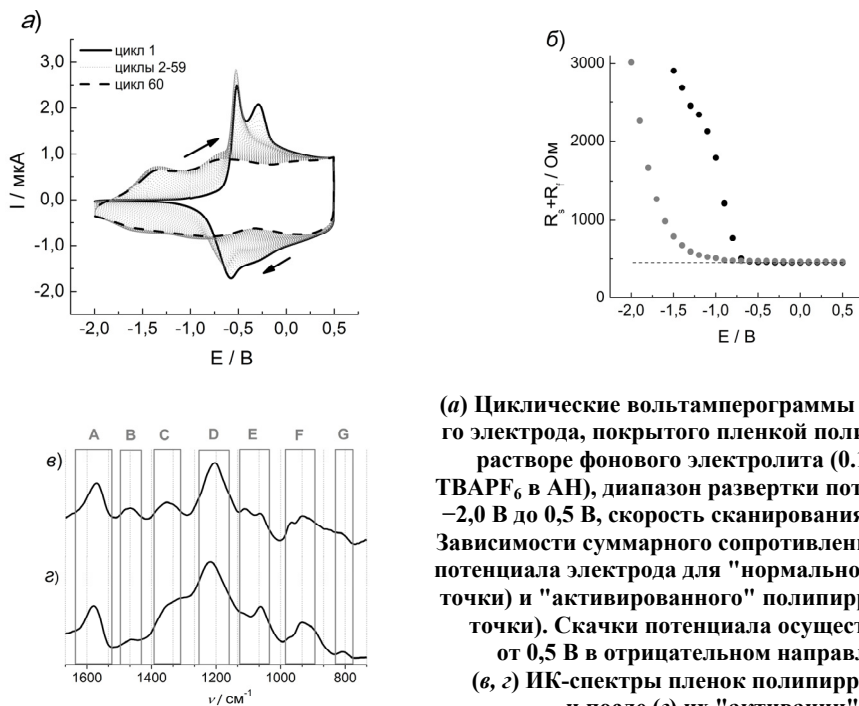
– электрополимеризация: раствор фонового электролита готовили помещением навески соли фонового электролита (ТВАРF₆) в ячейку и введением туда определенного объема (10 мл) растворителя (АН). Затем вносили рассчитанный объем пиррола (1,0 ммоль/л). Раствор деаэрировали путем поочередного наложения вакуума и заполнения ячейки аргоном, вводили электроды. Затем на рабочий электрод накладывали потенциостатическую поляризацию (0,7 В). Длительность поляризации опреде-

лялась достижением требуемой величины пропущенного заряда, затраченного на электроокисление мономера. Плотность заряда осаждения составляла $12,74 \text{ мКл/см}^2$, что, по данным [8], соответствует образованию пленок толщиной 30 нм.

– электрохимические испытания: для электрохимических испытаний покрытый пленкой электрод переносили в отдельную ячейку, раствор фоновый электролит в которой готовился и деаэрировался согласно вышеописанной процедуре. В зависимости от задач эксперимента поляризацию электрода осуществляли в режиме ЦВА или наложением скачка потенциала с регистрацией токового транзientа с высоким разрешением по времени (1,5 мкс).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение полимерной пленки из раствора низкой концентрации мономера (1 ммоль/л) осуществляли в электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме при потенциале 0,7 В. Затем рабочий электрод, покрытый пленкой полипиррола, переносили в испытательную ячейку с безмономерным раствором фонового электролита, где подвергали его многоциклового вольтамперометрической обработке в диапазоне потенциалов: до $-2,0 \text{ В}$ (рис. 1, а). Такая обработка пленки выявляет изменение ее редокс-отклика: в интервале потенциалов ниже $-1,0 \text{ В}$ ток практически равен нулю для первых циклов, амплитуды как катодного, так и анодного токов увеличиваются в процессе циклирования, в конечном итоге (цикл 60) приближаясь к амплитуде тока в "нормальном" интервале электроактивности полипиррола (свыше $-0,5 \text{ В}$). Таким образом, редокс-отклик таких "активированных" пленок полипиррола приближается к прямоугольной форме, практически равномерно распределяясь в очень расширенном диапазоне потенциалов (его ширина составляет около $2,4 \text{ В}$).



(а) Циклические вольтамперограммы платинового электрода, покрытого пленкой полипиррола, в растворе фонового электролита (0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН), диапазон развертки потенциала: от $-2,0 \text{ В}$ до $0,5 \text{ В}$, скорость сканирования $0,1 \text{ В/с}$; (б) Зависимости суммарного сопротивления R_f и R_s от потенциала электрода для "нормального" (черные точки) и "активированного" полипиррола (серые точки). Скачки потенциала осуществлялись от $0,5 \text{ В}$ в отрицательном направлении; (в, г) ИК-спектры пленок полипиррола до (в) и после (г) их "активации"

Достаточно высокие значения электронной и ионной проводимостей имеют первостепенное значение для функционирования любого электроактивного материала в виде пленки на поверхности электрода, так как транспорт этих заряженных частиц необходим для его редокс-активности, т.е. для обратимого изменения его степени окисления, что является основой для многочисленных (каталитических, сенсорных, емкостных, электрохромных и т.д.) применений этой системы. В свою очередь, степень окисления материала сильно влияет на эти проводимости. В частности, сопряженные полимеры обладают плохой электронной проводимостью в незаряженном состоянии их полимерных матриц, в то время как проводимость резко возрастает в диапазоне потенциалов, когда матрица заряжена. Для исследования проводимости тонких пленок полипиррола применялась методика, предложенная в работе [9], основанная на анализе кратковременного хроноамперометрического отклика дискового электрода с пленочным покрытием на малоамплитудный скачок потенциала с целью определения результирующего отклика электрического тока.

Этот метод был использован для характеристики трансформированной пленки полипиррола в ее "активированном" состоянии (рис. 1, б). Поскольку толщина пленки мала (около 30 нм), а ее удельная проводимость в "нормальном" состоянии (черные квадраты) высока в диапазоне потенциалов от $-0,5$ В до $0,5$ В, сопротивление пленки R_f очень мало, так что измеренное полное сопротивление R_{tot} не зависит от потенциала и практически равно сопротивлению раствора R_s . В результате проводимость пленки k_f может быть определена этим методом только в диапазоне потенциалов ниже $-0,3$ В, а выше $-0,3$ В можно только заключить, что ее значения значительно превышают $0,01$ См/м. При более отрицательных значениях потенциала (ниже $-0,5$ В) проводимость пленки быстро уменьшается, так что ее сопротивление дает возрастающий вклад в измеряемую величину R_{tot} . После "активации" пленки (рис. 1, а) область потенциалов высокой проводимости пленки сильно расширяется (красные точки на рис. 1, б), так что значения R_{tot} на рис. 1б на этот раз близки к сопротивлению раствора примерно до $-1,2$ В, но неуклонно растут для более отрицательных потенциалов.

ИК-спектры пленки полипиррола показаны для пленки в исходном состоянии (рис. 1, в) и после ее "активации" (рис. 1, г). В обоих спектрах присутствуют все основные полосы, характерные для полипиррола согласно [10–13]: 1580 (А), 1470 (В), 1350 (С), 1205 (D), 1060 (Е), 933 (F) и 805 (G) см^{-1} . Полосы 1580 и 1470 см^{-1} (А и В) относятся к асимметричным и симметричным колебаниям С-С и С-N в пиррольном кольце. Полоса при 1350 см^{-1} (С) относится к деформационным колебаниям С-N или С-N в плоскости. Пик около 1205 см^{-1} (D) обусловлен уширением/сужением кольца в плоскости. Полоса при 1060 см^{-1} (Е) представляет собой деформационные колебания СН и NH в плоскости. В процессе циклирования увеличились пики С и D, причем увеличение последнего свидетельствует о высокой степени допирования полипиррола согласно работе [12]. Стоит отметить, что никаких существенных изменений в спектрах пленок в процессе "активации" не происходит. Это означает, что расширение области электроактивности не влияет на молекулярную структуру полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании установлена нестабильность характеристик тонких пленок полипиррола (толщиной около 30 нм), осажденных потенциостатически из разбавленного (1 ммоль/л) раствора мономера в ацетонитриле. Хотя их первоначальный

отклик подобен пленкам полипиррола, осажденным из более концентрированных растворов мономера, их обработка многоциклового вольтамперометрией в широком диапазоне потенциалов приводит к их необратимому переходу в "активированную" форму, обладающую сильно измененными редокс-свойствами и проводимостью. Использование спектральной методики показало, что в процессе "активации" пленки сохраняется молекулярная структура полипиррола.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects / G. Inzelt [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45, № 15–16. – P. 2403–2421.
2. An investigation of polypyrrole-LiFePO₄ composite cathode materials for lithium-ion batteries / G.X. Wang [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50, № 24. – P. 4649–4654.
3. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review / R. Jain [et al.] // *Trends. Anal. Chem.* – 2017. – Vol. 97. – P. 363–373.
4. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint / E. Armelin [et al.] // *Corros. Sci.* – 2008. – Vol. 50, № 3. – P. 721–728.
5. Artificial muscles from bilayer structures / T.F. Otero [et al.] // *Synth. Met.* – 1993. – Vol. 57, № 1. – P. 3713–3717.
6. Continuous ion exchange process based on polypyrrole as an electrochemically switchable ion exchanger / C. Weidlich [et al.] // *Electrochim. Acta* – 2005. – Vol. 50, № 25–26. – P. 5247–5254.
7. Organic electrochemistry in the solid state - overoxidation of polypyrrole / F. Beck [et al.] // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1987. – Vol. 91, № 9. – P. 967–974.
8. Atomic force microscopy study of conducting polymer films near electrode's edge or grown on micro-band electrode / M.A. Vorotyntsev [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 110. – P. 452–458.
9. Primary and Secondary Distributions after a Small-Amplitude Potential Step at Disk Electrode Coated with Conducting Film / M.A. Vorotyntsev [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 56, № 25. – P. 9105–9112.
10. Ab initio studies on heterocyclic conjugated polymers: Structure and vibrational spectra of pyrrole, oligopyrroles, and polypyrrole / M. Kofranek [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 96, № 6. – P. 4464–4473.
11. Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole / B. Tian [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 92, № 6. – P. 3886–3891.
12. Lattice dynamics and vibrational spectra of pristine and doped polypyrrole: effective conjugation coordinate / B. Tian [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 92, № 6. – P. 3892–3898.
13. Vibrational spectroscopy of polypyrrole, theoretical study / R. Kostić [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 102, № 8. – P. 3104–3109.